

10/070235 #3
8-7-02

PCT/JP00/05701

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

28.09.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月30日

REC'D 17 NOV 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第243190号

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant(s):

株式会社コスモ総合研究所
コスモ石油株式会社

JP 00/05702

EJU

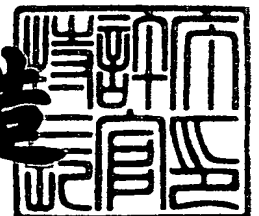
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3089847

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PC11009
 【提出日】 平成11年 8月30日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 B01J 27/13
 B01J 29/068
 C10G 45/10
 C10G 45/52
 C10G 45/06

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 株式会社コスモ総合
 研究所 研究開発センター内

【氏名】 藤川 貴志

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 株式会社コスモ総合
 研究所 研究開発センター内

【氏名】 水口 博史

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 株式会社コスモ総合
 研究所 研究開発センター内

【氏名】 神戸 英樹

【特許出願人】

【識別番号】 000130189

【氏名又は名称】 株式会社コスモ総合研究所

【代表者】 安永 敬明

【特許出願人】

【識別番号】 000105567

【氏名又は名称】 コスモ石油株式会社

【代表者】 岡部 敬一郎

【代理人】

【識別番号】 100095485

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保田 千賀志

【選任した代理人】

【識別番号】 100094488

【弁理士】

【氏名又は名称】 平石 利子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040512

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9900859

【包括委任状番号】 9900860

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軽油の水素化処理用触媒及び軽油の水素化処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10質量%の白金、0.1～20質量%のパラジウム、及び0.05～1.2質量%のハロゲンを含有させてなり、

前記アルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が20～40Åであることを特徴とする軽油の水素化処理用触媒。

【請求項 2】 白金とパラジウムの質量比が、〔パラジウム〕／〔パラジウム＋白金〕の値で、0.5～0.8であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の軽油の水素化処理用触媒。

【請求項 3】 担体に含まれるアルミナ以外の無機酸化物が、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアの少なくとも1つを5～60質量%含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の軽油の水素化処理用触媒。

【請求項 4】 アンモニア-TPD法で測定した酸量が、0.4～3mmol/gであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の軽油の水素化処理用触媒。

【請求項 5】 水素還元処理後、COパルス法で測定した金属分散度が、40～100%であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の軽油の水素化処理用触媒。

【請求項 6】 請求項 1～6 のいずれかに記載の触媒の存在下、3～8MPaの水素分圧、200～370℃の温度、0.3～5hr⁻¹の液空間速度、100～1000L/Lの水素／オイル比で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、軽油の水素化処理方法に関し、詳しくは直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油を原料油として、硫黄分が50ppm以下の軽油

を得る方法に関する。

【0002】

【技術背景】

近年、大気環境改善のために、軽油の品質規制値が世界的に厳しくなる傾向にあり、既に、北欧諸国の一部では、軽油の品質規制を硫黄分 50 ppm 以下、芳香族分 5% 以下とする強化が始まっており、このような規制強化は、今後、更に厳しくなるものと予想される。

我が国においても、近い将来、軽油について、硫黄分 50 ppm 以下への規制強化が見込まれている。

【0003】

軽油中の硫黄分は、排ガス対策として期待されている酸化触媒、窒素酸化物（NO_x）還元触媒、ディーゼル排気微粒子除去フィルタ等の後処理装置の耐久性に悪影響を及ぼす懸念があるため、規制強化の第一対象とされている。

【0004】

以上のような理由から、軽油については、更なる低硫黄化への要請があり、従来の深度脱硫技術、超深度脱硫技術のより一層の改善が求められている。

軽油の超深度脱硫では、4, 6-ジメチルジベンゾチオフェン（4, 6-DMDBT）のような難脱硫性硫黄化合物をいかに効率よく除去するかが課題となっている。

これらの物質が脱硫され難いのは、アルキル置換基の位置が硫黄原子の近傍にあるため、触媒の活性点と接触する際に立体障害を起こすためと考えられている。

従って、超深度脱硫領域で効率的に脱硫反応を行わせるには、脱硫活性点への立体障害を有するこれらの物質の脱硫反応を効率的に進行させるような触媒を設計すると共に、これらの触媒をいかに使用するか、言い換えれば、これらの触媒を使用した脱硫プロセスをどのように設計するかが重要な課題となる。

【0005】

しかも、近年の我が国を含め世界的な経済情勢の中で、上記のような深度脱硫や超深度脱硫を、より低コストで行うことのできる触媒あるいはプロセスの設計

も急務とされている。

この低コスト化技術の 1 つとして触媒の再生が挙げられ、繰り返し再生可能な触媒の開発と共に、再生した触媒が新規触媒と同等の性能を有するような再生技術の開発も重要な課題となる。

【0006】

【発明の目的】

本発明は、以上の諸点を考慮し、直留軽油を硫黄分 50 p p m 以下まで超深度脱硫することのできる水素化処理用触媒と、この触媒を使用して軽油留分を高効率で水素化処理する方法とを提供することを目的とする。

【0007】

【発明の概要】

硫黄含有量 50 p p m 以下を達成するためには、

(i) 先ず、触媒の担体として使用するアルミナが、結晶性アルミナを含む場合に、難脱硫性硫黄化合物へのアタックが十分となることを見出し、

(i i) 次に、この結晶性アルミナについての検討を重ねたところ、結晶子径が特定の範囲内にあるものが有効であることを見出した。

【0008】

本発明は、上記の知見に基づくもので、

〔1〕アルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10質量%の白金、0.1～20質量%のパラジウム、及び0.05～1.2質量%のハロゲンを含む含有させてなり、

前記アルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が20～40 Åであることを特徴とする軽油の水素化処理用触媒、

〔2〕上記触媒の存在下、3～8 MP a の水素分圧、200～370℃の温度、0.3～5 hr⁻¹の液空間速度、100～1000 L/Lの水素/オイル比で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法、

を要旨とする。

【0009】

本発明の触媒は、炭化水素油、特に軽油留分の水素化处理、例えば接触分解軽油、直留軽油、熱分解軽油、水素化处理軽油、脱硫処理軽油等の水素化处理に適している。

これら原料油の代表的な性状例として、沸点範囲：150～450℃、硫黄分：2000質量ppm以下、好ましくは500質量ppm以下、芳香族化合物分：5～90容量%の範囲のものが挙げられる。

【0010】

本発明の触媒の担体は、アルミナを主成分とする無機酸化物であり、このアルミナは、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ等の種々のアルミナを使用することができるが、多孔質で高比表面積であるアルミナが好ましく、中でも γ -アルミナが適している。

なお、アルミナは、不可避不純物を含んでいるが、この不可避不純物は、上記の無機酸化物とは区別されるものである。

【0011】

上記のアルミナは、結晶性のアルミナ（実質的に γ -アルミナ）を含むものであり、この結晶性アルミナの結晶子径は20～40Åであることが重要である。

結晶子径が20Å未満であると、担体（アルミナ複合酸化物）が非晶質に近い状態となり、細孔直径の小さい触媒となって、硫黄化合物、特に4, 6-ジメチルジベンゾチオフェン等の難脱硫性硫黄化合物の触媒細孔内への拡散が不十分となり、脱硫性能が低下する。

一方、40Åより大きいと、担体（アルミナ複合酸化物）が結晶質に近い状態となり、細孔直径の大きい触媒となって、触媒の表面積が減少し、活性金属の分散状態が悪くなり、脱硫活性が低下する。

すなわち、結晶性アルミナの結晶子径を20～40Åに精密に制御することにより、脱硫活性を最大限に引き出せる触媒細孔分布を形成することができる。

なお、結晶格子径は、X線回折法により測定した結果に基づき、 $2\theta = 67^\circ$ のピークの半価幅から、後（実施例）に示すScherrerの式により算出される。

【0012】

アルミナ以外の無機酸化物（以下、担体副成分と言う）は、第1の群として、例えば、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ハフニア、セリア、イットリア、ニオブア、クロミア、トリア等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0013】

第2の担体副成分の群は、ゼオライト、モレキュラシーブ等の結晶性無機酸化物、あるいはモンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、サポナイト等の粘土鉱物等であり、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0014】

第3の担体副成分の群は、ジルコニア、チタニア等の特定の金属酸化物を硫酸イオンで賦活した無機酸化物、例えば、 SO_4/ZrO_2 、 SO_4/TiO_2 等であり、これらは単独で又は2種以上を組合せて使用する。

【0015】

また、上記第1～第3の担体副成分の群から、2種以上を任意に選択して使用する（例えば、第1の群のシリカと第3の群の SO_4/ZrO_2 とを併用する）こともできる。

担体副成分のうちで最も好ましいのは、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアであり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ、5～50質量%含む無機酸化物を使用することが好ましい。

【0016】

担体副成分の担体中の含有率は、担体基準、酸化物換算で、5～50質量%、好ましくは10～40質量%である。

【0017】

以上のアルミナと担体副成分とで構成される担体の比表面積、細孔容積及び平均細孔径は、特に制限されるものではないが、耐硫黄性に優れ、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性が高い触媒にするためには、比表面積は $100\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積は $0.4\sim1.2\text{ ml/g}$ の範囲にあり、平均細孔径は $50\sim200\text{ \AA}$ 、好ましくは $50\sim150\text{ \AA}$ の範囲にあるものが適している。

また、この担体は、アンモニア-TPD法で測定される酸量が0.6~3.5 mmol/gであることが好ましい。

【0018】

以上の担体に担持させる活性成分は、白金の化合物及びパラジウムの化合物であり、これら化合物の具体例としては、塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、有機酸塩が挙げられ、好ましくは塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩である。

【0019】

これらの活性成分のうち、白金の含有量は、触媒基準、元素換算で、0.1~10質量%、好ましくは0.2~5質量%、より好ましくは0.2~3質量%である。

白金が、0.1質量%未満では、白金に帰属する活性点が十分に得られず、10質量%を超えると、白金化合物の凝集等によって活性金属の分散性が悪くなるばかりでなく、効率的に分散させる活性金属含有量の限度を超えてしまうため、コスト的にも好ましくない。

【0020】

パラジウムの含有量は、触媒基準、元素換算で、0.1~20質量%、好ましくは0.2~15質量%、より好ましくは0.2~10質量%である。

パラジウムが、0.1質量%未満では、パラジウムに起因する効果を発現させるには不十分であり、20質量%を超えると、白金のみならず、担体上に存在する反応活性点をも被覆してしまい、触媒活性の向上がみられなくなる。

【0021】

貴金属系脱硫触媒の活性低下の主な原因は、硫黄による触媒の被毒である。

この硫黄被毒による活性低下を抑制する手段として、本発明における白金とパラジウムとの複合化が、触媒上への硫黄の吸着を押さえることができるため、効果的である。

但し、白金とパラジウムを単に複合化するだけでは、十分な耐硫黄性は得られない。

この耐硫黄性の向上と、触媒活性のより一層の向上を達成するためには、白金

とパラジウムの比を特定の範囲に保つ必要がある。

白金とパラジウムの比と、触媒の活性及び耐硫黄性との関係は、白金とパラジウムの質量比が、 $[\text{パラジウム}] / [\text{パラジウム} + \text{白金}]$ の値で、0.5～0.8の範囲にある場合に、十分な耐硫黄性と十分な触媒活性とを得ることができる。

【0022】

また、これらの活性成分と共に担体に担持させるハロゲンは、上記の活性成分の化合物として塩化金属酸塩や塩化物等のハロゲン化物を使用する場合、あるいは後述する触媒調製の際に溶媒成分等として塩酸等のハロゲン化物を使用する場合には、これらの化合物に由来するものであってもよいし、ハロゲン化物以外の化合物を使用する場合や、ハロゲン化物に由来するハロゲンのみでは不足する場合には、この化合物と共に他のハロゲン源、例えば、塩素、塩酸、過塩素酸、フッ酸、二酸化塩素、安定化二酸化塩素液、フッ素、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、臭素、臭化アンモニウム、ヨウ素、ヨウ化水素酸等を使用すればよい。

【0023】

硫黄は、一般に電子を受け取る傾向にあり、電子不足の部分には吸着し難いと推測されている。この考えに基づくと、担体に酸性質を付与すれば、電子が活性金属から担体に移行し、硫黄の吸着が減少すると言う結果が想定される。これにより、触媒の大幅な耐硫黄性の向上が期待できる。

但し、Y型ゼオライト、モルデナイト、鉄シリケートのような強酸点を有する物質を触媒担体として使用すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率が低下する。

従って、担体の酸性質は、複合酸化物の組合せ及びハロゲンの添加により、十分に制御することが重要となる。

【0024】

ハロゲンは、触媒の酸性質を向上させる作用をなすもので、触媒が好適な酸性質の値を示す場合には、活性成分の分散性が向上し、かつ担体上の酸点の量が最適値を示して、硫黄化合物の吸着を促進し、硫黄化合物の脱硫活性を向上させる

また、触媒表面上へのハロゲンイオンの添加は、プラスにチャージされた白金-パラジウム構造を安定化させる作用をもなす。従って、ハロゲンイオンの添加により、白金-パラジウムは、電子不足の状態となって硫黄の吸着を押さえ、触媒に高い耐硫黄性を付与する。

但し、ハロゲンイオンが過剰に存在すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率を低下させる。

【0025】

以上の成分からなる本発明の触媒において、アンモニア-TPD法で測定した酸量が、 $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ であることが好ましい。

アンモニア-TPD (Temperature Programmed Desorption) 法とは、試料（すなわち、担体や触媒）の所定量を吸着管に充填し、前処理として不活性ガス流中で所定温度まで所定時間で昇温し、同気流中で同温度で所定時間保持し、室温まで所定時間で降温し、室温、常圧にて所定時間のアンモニア吸着を行った後、上記の不活性ガスを流した状態で、所定の減圧下で所定温度で所定時間の脱気処理を行い、この試料について、所定の昇温速度で、上記の不活性ガス流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、このスペクトルから得られるアンモニア量により酸量を特定する方法を言う。

【0026】

酸量が、 0.4 mmol/g 未満であると、白金族金属の高い分散性が確保できず、また白金族金属の電子密度を減少させることが困難になるため、脱硫活性の向上効果及び耐硫黄性の向上効果を十分に得ることができず、 3 mmol/g より多いと、原料油留分の過分解等の好ましくない副反応を引き起こす。

なお、本発明の触媒においては、酸量が $0.4 \sim 3 \text{ mmol/g}$ の範囲内にあり、かつ各成分の含有率が上記した本発明の所定の範囲内にある場合に、本発明の目的（軽油の超深度脱硫）をより効果的に達成することができる。

【0027】

また、本発明の触媒において、水素還元処理（通常の貴金属触媒において、その使用に先立って行う一般的な水素還元処理のこと）後、活性金属（白金、パラ

ジウム)の分散度は、COパルス法で測定して、40～100%であることが好ましい。

活性金属の分散度が40%未満(すなわち、活性金属の分散度の悪い触媒)では、十分な脱硫活性を得ることができない。なお、この分散度は、高ければ高い程好ましく、活性金属の分散度の理論上の上限は、100%である。

COパルス法による活性金属の分散度の測定は、水素還元処理後の触媒にCOをパルス法で吸着させ、その量を熱伝導度検出器で測定することにより行い、測定結果を触媒学会参照触媒委員会の方法に準じて解析し、COの活性金属へのストイキオメトリーを仮定($\text{CO}/\text{活性金属} = 1$)して、金属分散度(露出金属量/仕込み金属量)とする。

【0028】

更に、本発明の触媒では、EXAFS測定で、Pt-Pt配位数がPd-Pd配位数よりも大きいものが好ましい。

Pt-Pt配位数が大きい場合、Ptコア-Pdシェル構造をとり、活性点であるPdが水素化脱硫反応に有効に作用する。

【0029】

本発明の触媒は、既知の方法により調製することができる。

例えば、酸、水、アルコール類等の溶媒に上記活性成分の化合物、場合によってハロゲン源を溶解させて調製した溶液に、上記担体を含浸させる含浸処理を1回以上行い、担体に活性成分及びハロゲンを担持させる含浸法が挙げられる。

このときの溶媒として、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の酸性溶媒を使用することができる。

含浸処理後に、乾燥、焼成が行われるが、含浸処理の回数が複数になる場合には、含浸処理毎に、乾燥、焼成を行ってもよい。

【0030】

なお、白金化合物とパラジウム化合物、あるいはハロゲン源を含浸させる順序については、特に制限はなく、白金化合物、パラジウム化合物、ハロゲン源を順番は問わないが順々に含浸させてもよいし、同時に含浸させてもよい。

酸性質や細孔の性状等の製品触媒の特性の面、あるいは操作性の面からは、同

時に含浸させることが好ましい。

【0031】

他の方法としては、担体として成形する前の担体材料に、活性成分の一部あるいは全部、場合によってハロゲン源の一部あるいは全部を混合し、一体的に成形する混練法、あるいは共沈法等が挙げられる。

【0032】

以上に挙げた触媒の調製方法によって調製される本発明の触媒は、触媒としての機能が発現する限り、その比表面積、細孔容積及び平均細孔径が制限されるものではないが、前述した担体と同様に、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性を高めるためには、次のような値を有するものが好適である。

【0033】

比表面積は、 $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。

細孔容積は、 $0.4 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ がより好ましい。

平均細孔径は、 $50 \sim 200 \text{ \AA}$ が好ましく、 $50 \sim 150 \text{ \AA}$ がより好ましい。平均細孔径が 50 \AA 未満であると、反応物質が細孔内に拡散し難くなるため、芳香族化合物及び難脱硫性硫黄化合物の水素化反応が効率的に進行しなくなる。 200 \AA より大きいと、細孔内の拡散性は良いものの、細孔内表面積が減少するため、触媒の有効比表面積が減少し、活性が低くなる。

【0034】

また、上記の細孔条件を満たす細孔の有効数を多くするために、触媒の細孔径分布（即ち、平均細孔径 $\pm 20 \text{ \AA}$ の細孔径を有する細孔の割合）は、 70% 以上が好ましく、より好ましくは 80% 以上である。

【0035】

以上の触媒を用する本発明の軽油の水素化処理方法は、 $3 \sim 8 \text{ MPa}$ の水素分圧、 $200 \sim 370^\circ\text{C}$ の温度、 $0.3 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ の液空間速度、 $100 \sim 1000 \text{ L/L}$ の水素／オイル比の条件で、以上の触媒と芳香族化合物を含む軽油留分とを接触させて、芳香族化合物の核水素化を行って芳香族分を減少し、また難

脱硫性等の硫黄化合物分を減少する方法である。

なお、この芳香族化合物を含む軽油留分の代表的な性状は、前述の本発明の触媒が適用できる原料油の性状例として挙げたものと同じである。

【0036】

本発明の水素化処理方法を、商業規模で行うには、本発明の触媒の固定床、移動床、あるいは流動床式の触媒層を反応器内に形成し、この反応器内に原料油を導入し、上記の条件下で水素化反応を行えばよい。

最も一般的には、固定床式触媒層を反応器内に形成し、原料油を反応器の上部に導入し、固定床を上から下に通過させ、反応器の下部から生成物を流出させるものか、反対に原料油を反応器の下部に導入し、固定床を下から上に通過させ、反応器の上部から生成物を流出させるものである。

【0037】

本発明の触媒は、単独の反応器に充填して一段の水素化処理を行う場合、幾つかの反応器に充填して多段の連続した水素化処理を行う場合のいずれにも使用することができる。

特に、原料油が比較的重質の場合には、多段の水素化処理を行うのが好ましい。

【0038】

【実施例】

〔結晶性アルミナの結晶子径測定要領〕

X線回折により測定した。測定は、理学電機社製のXRD (RINT) を使用して以下の条件で行い、測定結果は、以下の要領で解析した。

・測定条件：

電球；Cu

管電圧；50 kV

管電流；150 mA

ゴニオメータ；RINT 2000 縦型ゴニオメータ

発散スリット；1 deg.

散乱スリット；1 deg.

受光スリット；0.15 mm

スキャンモード；0.25° / min.

スキャンステップ；0.02°

回転速度；20.00 rpm

スキャンレンジ；5～90°

・測定結果の解析：

結晶性アルミナの結晶子径は、 $2\theta = 67^\circ$ のピークの半価幅から、次に示す Scherrer の式により算出した。

標準物質は、Si パウダーを使用した。

【0039】

【数1】

$$D_{hkl} = K \lambda / \beta \cos \theta$$

$$\beta = B - b$$

D_{hkl} ：結晶子径 (Å)

λ ：測定X線波長 (Å) ($\text{CuK}\alpha 1 = 1.54060 \text{ Å}$)

β ：結晶子の大きさと格子径による回折線の広がり (2θ) (ラジアン)

B ：光学系と試料による回折線の広がり (2θ) (ラジアン)

b ：光学系によるプロファイルの広がり (2θ) (ラジアン)

θ ：回折線のブラッグ角 (ラジアン)

K ：定数 (0.9)

【0040】

〔アンモニア-TPD法の測定要領〕

日本ベル社製のアンモニア-TPD装置を使用し、試料0.1 gを吸着管に充填し、前処理としてHe気流中で500℃まで50分間かけて昇温し、同気流中で500℃で1時間保持し、室温まで11分30秒間で降温し、室温、常圧にて15分間アンモニアを吸着させた後、Heを流した状態で、150 Torrの減圧下で100℃で12分30秒間、脱気処理を行った。この脱気後の試料について、昇温速度10℃/分で、He気流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、全アンモニア脱離量を求め、酸量とした。

【0041】

〔COパルス法での活性金属分散度の測定要領〕

大倉理研社製のCO吸着測定装置（R-6015）を使用し、次の要領で触媒の前処理、パルス法でのCO吸着、吸着量の測定、測定結果の解析を行った。

・触媒の前処理（水素還元処理）：

触媒を空気雰囲気下、120℃で2時間乾燥後、100mgをパルス法でのCO吸着測定用セルに入れ、水素気流中（ $30\text{ cm}^3/\text{min}$ ）で350℃まで60分かけて昇温し、同温度で120分保持し、続いて同気流中で50℃まで60分かけて降温した。

・CO吸着量測定：

50℃にて、パルス法にてCOを触媒上へ吸着させ、その量を熱伝導度検出器で測定した。

・測定結果の解析：

触媒学会参照触媒委員会の方法に準じて解析した。

具体的には、定常後のCOパルスの3回の平均値と、測定時の各回のパルス面積の差をCO吸着量とし、COの活性金属へのストイキオメトリーを仮定（CO／活性金属＝1）して、金属分散度（露出金属量／仕込み金属量）とした。

【0042】

〔EXAFS測定要領〕

次の要領で触媒の前処理、EXAFSの測定、測定結果の解析を行った。

・触媒の前処理：

in-situセルに粉碎した触媒を入れ、120℃で空気気流中30分乾燥し窒素ガスで置換後、雰囲気ガスを H_2 （流量は、約 $50\text{ ml}/\text{min}$ ）に切り換え、350℃まで $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した後、2hr保持した。その後、同雰囲気下で常温まで降温し、油拡散ポンプを用いて 10^{-3} Torr まで脱気した。

・EXAFSの測定：

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所・放射光実験施設の硬X線ビームラインを使用し、透過型XAFS測定装置（BL-10B）において室温で

Pt L_{III} 吸収端およびPd K吸収端を測定した。

・測定結果の解析：

各結合の原子間距離および平均配位原子数（配位数）は、経験パラメータ及び理論パラメータを用いてEXAFSスペクトルの逆フーリエ変換・カーブフィッティングを行い算出した。

Pt-Pt, Pd-O, Pd-Cl, Pd-Pdの（経験）パラメータ（後方散乱振幅, 位相因子）は、構造が既知であるPt foil及びPdO, PdCl₂, Pd foilのEXAFSスペクトルの逆フーリエ変換・カーブフィッティングを行い算出した。

Pt-Pd, Pd-Ptについては、プログラム（FEFF Ver 6.0）を用いて（理論）パラメータを算出した。

各試料のフーリエ変換および逆フーリエ変換を施す範囲は、3.1~11.3 Å⁻¹ (k³) (Δk=8.2), 4~11 Å⁻¹ (k³) (Δk=7) に統一した。

【0043】

実施例1

細孔容積0.71 ml/g、比表面積363 m²/gのシリカーアルミナ（シリカ/アルミナ質量比=20/80、直径1/16インチの柱状成型物、酸量0.66 mmol/g）37.60 gに、10%塩酸水溶液31.26 gに塩化白金酸6水和物0.50 gと塩化パラジウム0.63 gを溶解させた溶液を含浸し、約25℃で2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて、先ず120℃で約1時間乾燥し、次いで500℃で4時間焼成して、触媒Aを得た。

触媒Aは、Pt (0.51質量%) - Pd (0.97質量%) - Cl (0.57質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (97.95質量%)、[Pd] / [Pd + Pt] 0.66であり、比表面積282 m²/g、細孔容積0.73 ml/g、平均細孔直径67 Å、細孔分布74%（平均細孔直径±20 Å）、酸量0.47 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径33 Å、金属分散度60%、Pt-Pt配位数4.2、Pd-Pd配位数1.4であった。

【0044】

実施例 2

細孔容積 0.73 ml/g 、比表面積 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカーアルミナ（シリカ／アルミナ質量比＝ $10/90$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g ） 37.60 g に、 10% 塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 B を得た。

触媒 B は、Pt (0.50 質量%) - Pd (0.99 質量%) - Cl (0.48 質量%) / $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (98.03 質量%)、 $[\text{Pd}] / [\text{Pd} + \text{Pt}]$ 0.66 であり、比表面積 $325 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.75 ml/g 、平均細孔直径 69 \AA 、細孔分布 75% （平均細孔直径 $\pm 20 \text{ \AA}$ ）、酸量 0.48 mmol/g 、 γ -アルミナ結晶子径 35 \AA 、金属分散度 54% であった。

【0045】

実施例 3

細孔容積 0.69 ml/g 、比表面積 $338 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカーアルミナ（シリカ／アルミナ質量比＝ $40/60$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g ） 37.60 g に、 10% 塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 C を得た。

触媒 C は、Pt (0.48 質量%) - Pd (0.99 質量%) - Cl (0.48 質量%) / $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (98.05 質量%)、 $[\text{Pd}] / [\text{Pd} + \text{Pt}]$ 0.66 であり、比表面積 $279 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.57 ml/g 、平均細孔直径 77 \AA 、細孔分布 75% （平均細孔直径 $\pm 20 \text{ \AA}$ ）、酸量 0.48 mmol/g 、 γ -アルミナ結晶子径 31 \AA 、金属分散度 58% 、Pt-Pt 配位数 4.3 、Pd-Pd 配位数 1.3 であった。

【0046】

実施例 4

細孔容積 0.74 ml/g 、比表面積 $374 \text{ m}^2/\text{g}$ のボリアーアルミナ（ボリア／アルミナ質量比＝ $10/90$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g ） 37.60 g に、 10% 塩酸水溶液 51.95 g に塩化白

金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 D を得た。

触媒 D は、Pt (0.49 質量%) - Pd (0.97 質量%) - Cl (0.49 質量%) / $B_2O_3 - Al_2O_3$ (98.05 質量%)、 $[Pd] / [Pd + Pt]$ 0.66 であり、比表面積 $325 m^2/g$ 、細孔容積 0.48 ml/g、平均細孔直径 70 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.52 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 29 Å、金属分散度 53%、Pt - Pt 配位数 4.1、Pd - Pd 配位数 1.8 であった。

【0047】

実施例 5

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 $380 m^2/g$ のシリカーアルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.29 g に、10% 塩酸水溶液 30.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.31 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 E を得た。

触媒 E は、Pt (0.48 質量%) - Pd (0.51 質量%) - Cl (0.46 質量%) / $SiO_2 - Al_2O_3$ (98.55 質量%)、 $[Pd] / [Pd + Pt]$ 0.52 であり、比表面積 $287 m^2/g$ 、細孔容積 0.72 ml/g、平均細孔直径 66 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.52 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 62% であった。

【0048】

実施例 6

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 $380 m^2/g$ のシリカーアルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 36.73 g に、10% 塩酸水溶液 30.49 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 1.26 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 F を得た。

触媒 F は、Pt (0.52 質量%) - Pd (1.98 質量%) - Cl (0.48 質量%) / $SiO_2 - Al_2O_3$ (97.02 質量%)、 $[Pd] / [Pd +$

Pt] 0.79であり、比表面積 $287 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.72 ml/g 、平均細孔直径 66 \AA 、細孔分布 75% (平均細孔直径 $\pm 20 \text{ \AA}$)、酸量 0.45 mmol/g 、 γ -アルミナ結晶子径 33 \AA 、金属分散度 53%であった。

【0049】

実施例 7

細孔容積 0.72 ml/g 、比表面積 $286 \text{ m}^2/\text{g}$ のチタニア-ジルコニア-アルミナ (チタニア/ジルコニア/アルミナ質量比 = $10/10/80$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成型物、酸量 0.59 mmol/g) 37.60 g に、10%塩酸水溶液 31.26 g に塩化白金酸 6水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 G を得た。

触媒 G は、Pt (0.49 質量%) - Pd (1.00 質量%) - Cl (0.48 質量%) / $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (98.03 質量%)、[Pd] / [Pd + Pt] 0.67 であり、比表面積 $267 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.68 ml/g 、平均細孔直径 75 \AA 、細孔分布 75% (平均細孔直径 $\pm 20 \text{ \AA}$)、酸量 0.43 mmol/g 、 γ -アルミナ結晶子径 33 \AA 、金属分散度 51%であった。

【0050】

比較例 1

細孔容積 0.73 ml/g 、比表面積 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ のアルミナ (直径 $1/16$ インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.60 g に、10%塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 a を得た。

触媒 a は、Pt (0.50 質量%) - Pd (1.00 質量%) - Cl (0.43 質量%) / Al_2O_3 (98.07 質量%)、[Pd] / [Pd + Pt] 0.67 であり、比表面積 $320 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.65 ml/g 、平均細孔直径 70 \AA 、細孔分布 75% (平均細孔直径 $\pm 20 \text{ \AA}$)、酸量 0.41 mmol/g 、 γ -アルミナ結晶子径 41 \AA 、金属分散度 50%であった。

【0051】

比較例 2

細孔容積 0.71 ml/g 、比表面積 $363 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカーアルミナ（シリカ／アルミナ質量比＝ $20/80$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g ） 37.60 g に、イオン交換水 31.26 g にテトラアンミン白金（II）塩化物水和物 0.34 g とテトラアンミンパラジウム（II）塩化物水和物 0.95 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 b を得た。

触媒 b は、Pt（ 0.49 質量％）－Pd（ 1.01 質量％）－Cl（ 0.41 質量％）／ $\text{SiO}_2\text{－Al}_2\text{O}_3$ （ 98.09 質量％）、 $[\text{Pd}]/[\text{Pd}+\text{Pt}]$ 0.67 であり、比表面積 $290 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.66 ml/g 、平均細孔直径 66 \AA 、細孔分布 73% （平均細孔直径 $\pm 20 \text{ \AA}$ ）、酸量 0.46 mmol/g 、 γ -アルミナ結晶子径 33 \AA 、金属分散度 15% であった。

【0052】

比較例 3

細孔容積 1.18 ml/g 、比表面積 $578 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカーアルミナ（シリカ／アルミナ質量比＝ $20/80$ 、直径 $1/16$ インチの柱状成型物、酸量 1.12 mmol/g ） 37.60 g に、 10% 塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 c を得た。

触媒 c は、Pt（ 0.49 質量％）－Pd（ 0.98 質量％）－Cl（ 0.46 質量％）／ $\text{SiO}_2\text{－Al}_2\text{O}_3$ （ 98.07 質量％）、 $[\text{Pd}]/[\text{Pd}+\text{Pt}]$ 0.67 であり、比表面積 $462 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.70 ml/g 、平均細孔直径 54 \AA 、細孔分布 75% （平均細孔直径 $\pm 20 \text{ \AA}$ ）、酸量 0.82 mmol/g 、 γ -アルミナ結晶子径 0 \AA 、金属分散度 60% であった。

【0053】

比較例 4

細孔容積 0.54 ml/g 、比表面積 $582 \text{ m}^2/\text{g}$ の H 型の USY ゼオライト（ゼオライトのシリカ／アルミナ mol 比＝ 36 、ユニットセルサイズ＝ 24

．18 Å、酸量0.08 mmol/g) 37.29 gに、10%塩酸水溶液22.10 gに塩化白金酸6水和物0.50 gと塩化パラジウム0.31 gを溶解させた溶液を含浸し、実施例1と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒dを得た。

触媒dは、Pt (0.51質量%) - Pd (0.50質量%) - Cl (0.34質量%) / ゼオライト (98.65質量%)、[Pd] / [Pd + Pt] 0.50であり、比表面積484 m²/g、細孔容積0.49 ml/g、酸量0.06 mmol/g、金属分散度57%であった。

【0054】

比較例5

細孔容積0.97 ml/g、比表面積342 m²/gのシリカーアルミナ（シリカ/アルミナ質量比=88/12、直径1/16インチの柱状成型物、酸量0.09 mmol/g) 37.29 gに、10%塩酸水溶液36.17 gに塩化白金酸6水和物0.50 gと塩化パラジウム0.31 gを溶解させた溶液を含浸し、実施例1と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒eを得た。

触媒eは、Pt (0.50質量%) - Pd (0.49質量%) - Cl (0.34質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (98.67質量%)、[Pd] / [Pd + Pt] 0.49であり、比表面積484 m²/g、細孔容積0.49 ml/g、酸量0.06 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径0 Å、金属分散度51%であった。

【0055】

比較例6

細孔容積0.73 ml/g、比表面積380 m²/gのシリカーアルミナ（シリカ/アルミナ質量比=20/80、直径1/16インチの柱状成型物、酸量0.66 mmol/g) 48.25 gに、10%塩酸水溶液34.25 gに塩化白金酸6水和物0.6437 gを溶解させた溶液を含浸し、実施例1と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒fを得た。

触媒fは、Pt (0.52質量%) - Cl (0.17質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (99.31質量%) であり、比表面積306 m²/g、細孔容積0.

72 ml/g、平均細孔直径 65 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.53 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 60% であった。

【0056】

比較例 7

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカーアルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 47.63 g に、10% 塩酸水溶液 39.53 g に塩化白金酸 6 水和物 0.6371 g、塩化パラジウム 0.22 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 g を得た。

触媒 g は、Pt (0.57 質量%) - Pd (0.27 質量%) - Cl (0.12 質量%) / SiO_2 - Al_2O_3 (99.04 質量%)、 $[\text{Pd}] / [\text{Pd} + \text{Pt}]$ 0.32 であり、比表面積 $287 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.71 ml/g、平均細孔直径 66 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.50 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 62% であった。

【0057】

〔脱硫処理直留軽油の水素化脱硫反応〕

上記の実施例及び比較例で調製した触媒を用い、以下の要領にて、下記性状の脱硫処理直留軽油の水素化処理を行った。

すなわち、まず、触媒を高圧流通式反応装置の反応器に充填して固定床式触媒層を形成し、下記の前処理条件で前処理した。

次に、反応温度に加熱した原料油と水素含有ガスとの混合流体を、反応器の上部より導入して、下記の条件で水素化脱硫反応を進行させ、生成した生成油とガスの混合流体を反応器の下部より留出させ、気液分離器で生成油を分離した。

【0058】

・触媒前処理条件：

圧力 (水素分圧) ; 4.9 MPa

雰囲気 ; 水素ガス流通下

温度 ; 150℃で 1.5 hr 維持、次いで 350℃で

2 h r 維持のステップ昇温

・水素化脱硫反応条件：

反応温度 ; 300、320℃

圧力（水素分圧） ; 4.9 MPa

液空間速度 ; 1.5 hr⁻¹

水素／オイル比 ; 560 L／L

・原料油：

油種 ; 脱硫処理直留軽油

比重（15／4℃） ; 0.8392

流動点（℃） ; 0.0

曇り点（℃） ; 2.0

動粘度（30℃） ; 5.333（cSt）

蒸留性状 ; 初留点が216.5℃、50％点が296.0℃、
90％点が350.5℃、終点が374.5℃

硫黄分 ; 395質量ppm

窒素分 ; 71容量ppm

飽和炭化水素成分 ; 71.8容量%

全芳香族成分 ; 28.2容量%

セイボルトカラー ; +2.0

セタン指数 ; 60.5

【0059】

反応結果については、以下の方法で解析した。

300、320℃の各反応温度で反応装置をそれぞれ運転し、6日経過した時点でそれぞれの生成油試料を採取し、その性状を分析し、脱硫率、脱硫反応速度定数、脱芳香族率、脱芳香族反応速度定数等を以下のようにして求めた。

これらの結果は、表1～2の通りであった。

【0060】

〔1〕脱硫率（HDS）（％）：

原料中の硫黄分を脱硫反応によって硫化水素に転換することにより、原料油か

ら消失した硫黄分の割合を脱硫率と定義し、原料油及び生成油の硫黄分析値から以下の式により算出した。

〔2〕脱硫反応速度定数 (K_s) :

生成油の硫黄分 (S_p) の減少量に対して、1 次の反応次数を得る反応速度式の定数を脱硫反応速度定数 (K_s) とする。

なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。

【0061】

【数2】

$$\text{脱硫率 (\%)} = [(100 - S_p) / S_f] \times 100$$

$$\text{脱硫反応速度定数} = \ln(S_f / S_p) \times (LHSV)$$

式中、 S_f : 原料油中の硫黄分 (質量%)

S_p : 反応生成油中の硫黄分 (質量%)

$LHSV$: 液空間速度 ($h r^{-1}$)

比活性 (%) =

$$[\text{各脱硫反応速度定数} / \text{比較触媒 a の脱硫反応速度定数}] \times 100$$

【0062】

〔3〕脱芳香族率 (HDA) (%) :

脱芳香族率は、処理油中の芳香族分が低減した割合と定義した。

〔4〕脱芳香族反応速度定数 (K_a) :

生成油の芳香族分 (A_p) の減少量に対して、1 次の反応次数を得る反応速度式の定数を脱芳香族反応速度定数 (K_a) とする。

なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。

【0063】

【数3】

$$\text{脱芳香族率 (\%)} = [(100 - A_p) / A_f] \times 100$$

$$\text{脱硫反応速度定数} = \ln(A_f / A_p) \times (LHSV)$$

式中、 A_f : 原料油中の芳香族分 (質量%)

A_p : 反応生成油中の芳香族分 (質量%)

$LHSV$: 液空間速度 ($h r^{-1}$)

比活性 (%) =

[各水素化反応速度定数 / 比較触媒 a の水素化反応速度定数] × 1 0 0

【0 0 6 4】

【表 1 の 1】

| | 実 施 例 | | | |
|--------------|---------|---------|---------|---------|
| 触媒 | A | B | C | D |
| 反応温度℃ | 3 0 0 | 3 0 0 | 3 0 0 | 3 0 0 |
| 硫黄分 mass ppm | 4 2 | 1 0 4 | 4 7 | 8 4 |
| 脱硫率% | 8 9 . 4 | 7 3 . 7 | 8 8 . 1 | 7 8 . 7 |
| 脱硫速度定数 | 3 . 4 0 | 2 . 0 1 | 3 . 1 9 | 2 . 3 4 |
| 比活性 | 2 6 2 | 1 5 5 | 2 4 5 | 1 8 0 |
| 芳香族分 vol % | 6 . 7 | 1 0 . 6 | 7 . 3 | 9 . 8 |
| 脱芳香族率% | 7 3 . 9 | 5 8 . 8 | 7 1 . 6 | 6 1 . 9 |
| 脱芳香族速度定数 | 2 . 0 2 | 1 . 3 2 | 1 . 8 9 | 1 . 4 4 |
| 比活性 | 2 6 5 | 1 7 4 | 2 4 9 | 1 8 9 |

【0 0 6 5】

【表 1 の 2】

| | 実 施 例 | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| 触媒 | E | F | G |
| 反応温度℃ | 3 0 0 | 3 0 0 | 3 0 0 |
| 硫黄分 mass ppm | 1 2 6 | 3 4 | 6 5 |

| | | | |
|------------|------|------|------|
| 脱硫率% | 68.1 | 91.4 | 83.5 |
| 脱硫速度定数 | 1.72 | 3.69 | 2.72 |
| 比活性 | 132 | 284 | 209 |
| | | | |
| 芳香族分 vol % | 12.3 | 5.9 | 8.4 |
| 脱芳香族率% | 52.1 | 77.0 | 67.3 |
| 脱芳香族速度定数 | 1.10 | 2.22 | 1.67 |
| 比活性 | 145 | 292 | 220 |

【0066】

【表1の3】

| | 比較例 | | | |
|--------------|------|------|------|------|
| | a | b | c | d |
| 触媒 | | | | |
| 反応温度℃ | 300 | 300 | 300 | 300 |
| | | | | |
| 硫黄分 mass ppm | 166 | 250 | 190 | 296 |
| 脱硫率% | 58.0 | 36.7 | 51.9 | 25.1 |
| 脱硫速度定数 | 1.30 | 0.69 | 1.10 | 0.43 |
| 比活性 | 100 | 53 | 85 | 33 |
| | | | | |
| 芳香族分 vol % | 15.5 | 19.8 | 17.0 | 21.5 |
| 脱芳香族率% | 39.7 | 23.0 | 33.9 | 16.3 |
| 脱芳香族速度定数 | 0.76 | 0.40 | 0.62 | 0.27 |
| 比活性 | 100 | 53 | 82 | 36 |

【0067】

【表1の3】

| | 比 較 例 | | |
|------------|---------|---------|---------|
| | e | f | g |
| 触媒 | | | |
| 反応温度℃ | 3 0 0 | 3 0 0 | 3 0 0 |
| 硫黄分massppm | 3 3 0 | 3 3 1 | 2 2 0 |
| 脱硫率% | 1 6 . 5 | 1 6 . 5 | 4 4 . 3 |
| 脱硫速度定数 | 0 . 2 7 | 0 . 2 7 | 0 . 8 8 |
| 比活性 | 2 1 | 2 1 | 6 8 |
| 芳香族分vol% | 2 3 . 4 | 2 3 . 6 | 1 8 . 3 |
| 脱芳香族率% | 8 . 9 | 8 . 2 | 2 8 . 8 |
| 脱芳香族速度定数 | 0 . 1 4 | 0 . 1 3 | 0 . 5 1 |
| 比活性 | 1 8 | 1 7 | 6 7 |

【0068】

【表 2】

| | 実 施 例 | | 比較例 |
|------------|---------|---------|---------|
| | A | F | a |
| 触媒 | | | |
| 反応温度℃ | 3 2 0 | 3 2 0 | 3 2 0 |
| 硫黄分massppm | 2 0 | 1 6 | 1 3 0 |
| 脱硫率% | 9 4 . 9 | 9 5 . 9 | 6 7 . 1 |
| 脱硫速度定数 | 4 . 5 | 4 . 8 1 | 1 . 6 7 |
| 比活性 | 2 6 9 | 2 8 8 | 1 0 0 |

| | | | |
|--------------|-------|-------|-------|
| 芳香族分 v o l % | 5. 4 | 4. 8 | 14. 5 |
| 脱芳香族率% | 79. 0 | 81. 3 | 43. 6 |
| 脱芳香族速度定数 | 2. 34 | 2. 52 | 0. 86 |
| 比活性 | 272 | 293 | 100 |

【0069】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、軽油に含まれる難脱硫性硫黄化合物をも実用的に水素化处理することができ、硫黄分 50 p p m 以下の軽油を効率良く得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い脱硫性能を有する触媒と、その触媒を使用して硫黄含有率 5 0 p p m 以下の軽油留分を得る方法を提供する。

【解決手段】 アルミナを主成分とする無機酸化物からなる担体に、触媒基準で、元素換算で、0. 1 ~ 1 0 質量%の白金、0. 1 ~ 2 0 質量%のパラジウム、及び0. 0 5 ~ 1. 2 質量%のハロゲンを含有させてなり、

前記アルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が2 0 ~ 4 0 Åであることを特徴とする軽油の水素化処理用触媒であり、この触媒を使用して、3 ~ 8 M P a の水素分圧、2 0 0 ~ 3 7 0 °C の温度、及び0. 3 ~ 5 h r ⁻¹ の液空間速度で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行って製油を水素化処理する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000130189]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1998年12月 8日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区芝浦四丁目9番25号 |
| 氏 名 | 株式会社コスモ総合研究所 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000105567]

| | |
|----------|----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月28日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都港区芝浦1丁目1番1号 |
| 氏 名 | コスモ石油株式会社 |